

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)	(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)
(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)	(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)
(11) 【公開番号】 特開平 6 - 4 0 7 6 5	(11) [Publication Number of Unexamined Application] Japan Unexamined Patent Publication Hei 6 - 40765
(43) 【公開日】 平成 6 年 (1994) 2 月 1 5 日	(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1994 (1994) February 15 day
(54) 【発明の名称】 スピネルセラミックス及びその製造方法	(54) [Title of Invention] SPINEL CERAMIC AND ITS MANUFACTURING METHOD
(51) 【国際特許分類第 5 版】 C04B 35/44 101	(51) [International Patent Classification 5th Edition] C04B 35/44 101
【審査請求】 未請求	[Request for Examination] Examination not requested
【請求項の数】 3	[Number of Claims] 3
【全頁数】 4	[Number of Pages in Document] 4
(21) 【出願番号】 特願平 3 - 1 9 5 8 5 3	(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 3 - 195853
(22) 【出願日】 平成 3 年 (1991) 7 月 9 日	(22) [Application Date] 1991 (1991) July 9 day
(71) 【出願人】	(71) [Applicant]
【識別番号】 000004547	[Applicant Code] 000004547
【氏名又は名称】 日本特殊陶業株式会社	[Name] NGK SPARK PLUG CO. LTD. (DB 69-056-9256)
【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号	[Address] Aichi Prefecture Nagoya City Mizuho-ku Takatsuji-cho 14-18
(72) 【発明者】	(72) [Inventor]
【氏名】 松崎 浩	[Name] Matsusaki Hiroshi
【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号 日本特殊陶業株式会社内	[Address] Inside of Aichi Prefecture Nagoya City Mizuho-ku Takatsuji-cho 14-18 NGK Spark Plug Co. Ltd. (DB 69-056-9256)
(72) 【発明者】	(72) [Inventor]
【氏名】 水野 賢一	[Name] Mizuno Kenichi
【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号 日本特殊陶業株式会社内	[Address] Inside of Aichi Prefecture Nagoya City Mizuho-ku Takatsuji-cho 14-18 NGK Spark Plug Co. Ltd. (DB 69-056-9256)

(72) 【発明者】

【氏名】 島森 融

【住所又は居所】 愛知県名古屋市長区瑞穂区高辻町 1 4 番 1
(57) 【要約】

【目的】 高密度且つ高強度のスピネルセラミックを提供すること及び簡易な製造法で提供すること

【構成】 スピネル粉末に希土類酸化物及び希土類元素と他の金属元素との複合酸化物のうち一種以上を添加混合し、焼成し緻密化することを特徴とするスピネルセラミックスの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 スピネル $MgAl_2O_4$ を主成分とし、希土類酸化物及び希土類元素と他の金属元素との複合酸化物のうち一種以上を含むスピネルセラミックス。

【請求項 2】 希土類酸化物及び希土類元素と他の金属元素との複合酸化物のうち一種以上の含有量が 0.1 ~ 30 重量%である請求項 1 記載のスピネルセラミックス。

【請求項 3】 スピネル粉末に希土類酸化物及び希土類元素と他の金属元素との複合酸化物のうち一種以上を添加混合し、焼成し緻密化することを特徴とするスピネルセラミックスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明スピネルセラミックスは、耐食性を有する高温構造用材料、透光性材料として高温で使用する窓材料等に好適に利用できる。さらにこのスピネルセラミックスは耐放射線性に優れることから、原子力設備の構造材料、機能材料にも利用できる。

【0002】

【従来技術】 スピネルセラミックス ($MgAl_2O_4$) は高い融点をもち、科学的にも安定であるため、耐食性を有する高温構造材料として期待され、また光学的な等

(72) [Inventor]

[Name] Shimamori molten

(57) [Abstract]

[Objective] It offers with thing and simple production method which offer spinel ceramic of the high density and high strength thing

[Constitution] Manufacturing method of spinel ceramic which designates that adding and mixing it does the inside one kind or more of composite oxide of rare earth oxide and rare earth element and other metal element in spinel powder, calcines and densification it does as feature.

[Claim(s)]

[Claim 1] Spinel ceramic which designates spinel $MgAl_2O_4$ as main component, includes inside one kind or more of composite oxide of rare earth oxide and rare earth element and other metal element.

[Claim 2] Spinel ceramic which is stated in Claim 1 where content of inside one kind or more of composite oxide of rare earth oxide and rare earth element and other metal element is the 0.1 to 30 weight%.

[Claim 3] Manufacturing method of spinel ceramic which designates that adding and mixing it does the inside one kind or more of composite oxide of rare earth oxide and rare earth element and other metal element in spinel powder, calcines and densification it does as feature.

[Description of the Invention]

[0001]

[Field of Industrial Application] Window material charge etc which is used with high temperature it can utilize the this invention spinel ceramic, ideally in high temperature structural material which possesses corrosion resistance and as the translucent material. Furthermore from fact that it is superior in radiation resistance, structural material of nuclear power facility, it can utilize this spinel ceramic even in functional material.

[0002]

[Prior Art] Spinel ceramic ($MgAl_2O_4$) because it is a stability even in scientific with high melting point, was expected, as high temperature structural material which possesses corrosion

方体であるため、透光性材料としての応用も期待されてきた。スピネルセラミックスの製造方法に関する従来技術としては、

(1) CaO を添加し、真空及び Ar 雰囲気中で、 $1500 \sim 1600^\circ\text{C}$ で 1 時間、 $1700^\circ\text{C} \sim 1850^\circ\text{C}$ で 8 時間というような多段階で焼成し緻密にする方法 (R. J. Bratton, J. Am. Ceram. Soc., 57, 283-285 (1974))。

(2) Al_2O_3 の材料を用い、ホットプレスにより焼成することで緻密で強度の高いスピネルセラミックスを得る方法 (神崎修三他、窯業協会誌, 87, [5], (1979))。

(3) スピネル粉末に比表面積が $50 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ のデルタアルミナ微粉末を加え、焼成し、密度 95% 以上のスピネル焼結体を得る方法 (特開昭 1-296956) がある。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】スピネルセラミックスを構造材料として用いる場合緻密で高強度な材料を得ることが必要であるがこれが困難であった。。上記 (1) では、焼結のための雰囲気や温度の厳密なコントロールが必要であり、また (2) ではホットプレス法を用いなければならないため複雑な形状の部品を得ることが難しい。また (3) では、微粉末であるため、取り扱いが容易ではない。本発明は、高密度且つ高強度のスピネルセラミックを提供すること及び簡易な製造法で提供することを目的とする。

[0004]

【課題を解決するための手段】その第一の手段は、スピネル MgAl_2O_4 を主成分とし、希土類酸化物及び希土類元素と他の金属元素との複合酸化物のうち一種以上を含むスピネルセラミックスにある。その第二の手段は、スピネル粉末に希土類酸化物及び希土類元素と他の金属元素との複合酸化物のうち一種以上を添加混合し、焼成し緻密化することを特徴とするスピネルセラミックスの製造方法にある。

[0005]

【作用】

(1) 緻密化の促進

希土類の酸化物粉末を添加したスピネル粉末は、添加しない粉末よりも焼結性がよく、同じ条件で焼成した場合より緻密なスピネルセラミックスを得ることができる。

resistance in addition because it is a optical isotropic shape, also application as translucent material was expected. As Prior Art regarding manufacturing method of spinel ceramic,

(1) Method (R.J. Bratton, Journal of the American Ceramic Society (0002-7820, JACTAW), 57, 283 - 285 (1974)) where it adds CaO in vacuum and Ar atmosphere, it calcines with kind of multiple steps with 1500 to 1600°C 8-hour with 1 hour and 1700°C to 1850°C and makes dense.

(2) Method which obtains spinel ceramic where by fact that it calcines making use of material of Al_2O_3 , with hot press strength is high with dense (Kanzaki Shuzo other things, refractory industry society magazine, 87, [5], (1979)).

(3) There is a method (Japan Unexamined Patent Publication Showa 1-296956) which specific surface area it calcines in spinel powder including the delta alumina fine powder of 50 to $400 \text{ m}^2/\text{g}$, obtains spinel sinter of density 95 % or higher.

[0003]

[Problems to be Solved by the Invention] When spinel ceramic it uses as structural material, it is necessary to obtain the highly strong material with dense, but this was difficult. With above-mentioned (1), atmosphere for sintering and precise control of temperature are necessary, in addition with (2) hot press method must be used, because, it is difficult to obtain part of complex form. In addition with (3), because it is a fine powder, handling is not easy. this invention designates that spinel ceramic of high density and high strength is offered and that it offers with simple production method as objective.

[0004]

[Means to Solve the Problems] There is a spinel ceramic where means of first designates spinel MgAl_2O_4 as the main component, includes inside one kind or more of composite oxide of rare earth oxide and rare earth element and other metal element. Inside one kind or more of composite oxide of rare earth oxide and rare earth element and other metal element adding and mixing it does second means, in spinel powder, calcines and there is a manufacturing method of spinel ceramic which designates that densification it does as feature.

[0005]

[Work or Operations of the Invention]

(1) Promotion of densification

Dense spinel ceramic can be acquired from when as for spinel powder which adds the oxide powder of rare earth, sintering behavior is good in comparison with powder which is not added,

焼結性が良くなる原因の詳細は不明であるが、添加した希土類の酸化物粉末は焼成中、その一部あるいは全部がスピネル粉末と反応することから、何らかのメカニズムにより緻密化に寄与すると考えられる。

【0006】 (2) 高強度化

希土類の酸化物粉末を添加し焼成したスピネルセラミックスは、添加しないセラミックスよりも高強度でかつ強度のバラツキの少ないものになる。酸化物粉末が高強度化に及ぼす作用は次の3つが考えられる。

緻密化が促進されることにより、セラミックス内部の気孔が少なくなり、これを起点とした破壊が起こらなくなるため、高強度になる。

添加した酸化物あるいは反応により生じた化合物は焼成中、スピネル粒子の粒成長の障害となる。従って得られるセラミックスの組織は、粒子径が細かく、かつ粗大な粒子を含まず粒子径の比較的小さいものとなる。このため高強度になる。

酸化物粉末粒子あるいは反応により生じた化合物は、焼成後スピネルセラミックス中で均一に分散された状態となる。これが破壊の際のクラック進展の妨げとなり強度が向上する。

添加量は、0.1～30wt%が良い。0.1wt%未満では、焼結性や強度の工場に効果がなく、30wt%より多いと希土類の酸化物そのものの焼結性が良くないため、かえって密度が低下する。

【0007】

【実施例及び比較例】比表面積 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 、純度99.9%の MgAl_2O_4 粉末と表1に示す添加物を出発原料とし、表1に示す焼結方法、焼結温度条件でスピネルセラミックスを作製した。

calcines with same condition. Details of cause where sintering behavior becomes good are unclear, but the oxide powder of rare earth which is added while calcining is thought that it contributes to densification, from fact that one part or all reacts with the spinel powder, with a some mechanism.

[0006] (2) High strengthening

Oxide powder of rare earth is added and spinel ceramic which is calcined with the high strength and becomes something where variation of strength is less in comparison with ceramic which is not added. Action which oxide powder causes to high strengthening is thought the following 3.

Air hole of ceramic interior decreases due to fact that densification is promoted, because destruction which designates this as source stops happening, becomes high strength.

Compound which it occurs due to oxide or reaction which it adds while calcining, becomes damage of grain growth of spinel particle. Therefore as for structure of ceramic which is acquired, particle diameter is small, at same time does not include coarse, large particle and becomes the complete set particle diameter relatively. Because of this it becomes high strength.

Compound which it occurs due to oxide powder particle or reaction after calcining becomes state which is dispersed to uniform in spinel ceramic. This case of destruction it becomes interference of crack development and strength improves.

As for addition quantity, 0.1 to 30 wt% is good. When under 0.1 wt%, there is not an effect in factory of sintering behavior and strength, is more than 30 wt% because sintering behavior of oxide itself of rare earth is not good, density decreases rather.

[0007]

[Working Example and Comparative Example] MgAl_2O_4 powder of specific surface area $10 \text{ m}^2/\text{g}$ and purity 99.9% and additive which is shown in the Table 1 were designated as starting material, spinel ceramic mix was produced with sintering method and sintering temperature condition which are shown in Table 1.

【表 1】

[Table 1]

試料 No.	添加物 (添加量 (重量%))	焼結方法	焼結温度 (℃)
1	Y_2O_3 (0.1)	大気中常圧焼結	1500
2	Y_2O_3 (0.1)	大気中常圧焼結	1600
3	Y_2O_3 (2)	大気中常圧焼結	1500
4	Y_2O_3 (6)	N_2 ガス中常圧焼結	1500
5	Er_2O_3 (10)	大気中常圧焼結	1500
6	Y_2O_3 (25)	ホットプレス	1400
7	CeO (5)	O_2 ガス中常圧焼結	1550
8	Yb_2O_3 (8)	大気中常圧焼結	1450
9	Y_2O_3 (16) + La_2O_3 (4)	大気中常圧焼結	1500
10	Nd_2O_3 (12) + Sm_2O_3 (12)	Ar ガス中常圧焼結	1450
11	$Y_3Al_5O_{12}$ (10)	大気中常圧焼結	1600
12	Y_2O_3 (35)	大気中常圧焼結	1500
13	Y_2O_3 (33)	Ar ガス中常圧焼結	1600
14	なし	大気中常圧焼結	1500
15	なし	大気中常圧焼結	1750
16	なし	ホットプレス	1500
17	MgO (10)	大気中常圧焼結	1500

注1) ホットプレスは、圧力200 kgf/cm²で行った。

注2) O_2 ガス中加圧焼結は、圧力10気圧で行った。

得られたセラミックスの密度、曲げ強度を評価した結果、を表2に示す。密度は真密度との比(理論密度比)で示した。曲げ強度は、下スパン30mmの3点曲げ強度測定法で評価した。また、焼結体中の結晶相の存在をX線回折で確認した。

Density of ceramic which it acquires, result of appraising the flexural strength is shown in Table 2. As for density it showed with ratio (theoretical density ratio) of density. You appraised flexural strength, with 3-point bending strength measurement method of lower span 30 mm. In addition, existence of crystal phase in sinter was verified with the X-ray diffraction.

【0008】

[0008]

【表 2】

[Table 2]

No.	理論密度比 (%)	曲げ強度 (kgf/mm ²)	焼結体中の結晶相
1	95	26	MgAl ₂ O ₄
2	99	22	MgAl ₂ O ₄
3	99	35	MgAl ₂ O ₄ , Y ₃ Al ₅ O ₁₂
4	99	32	MgAl ₂ O ₄ , Y ₃ Al ₅ O ₁₂
5	97	25	MgAl ₂ O ₄ , Er ₂ O ₃ , 未知相
6	95	31	MgAl ₂ O ₄ , Y ₃ Al ₅ O ₁₂ , Al ₂ O ₃
7	99	32	MgAl ₂ O ₄ , 未知相
8	99	34	MgAl ₂ O ₄ , 未知相
9	99	28	MgAl ₂ O ₄ , Y ₃ Al ₅ O ₁₂ , 未知相
10	98	26	MgAl ₂ O ₄ , 未知相
11	97	23	MgAl ₂ O ₄ , Y ₃ Al ₅ O ₁₂
12	87	18	MgAl ₂ O ₄ , Y ₃ Al ₅ O ₁₂ , Al ₂ O ₃ , Y ₂ O ₃
13	89	19	MgAl ₂ O ₄ , Y ₃ Al ₅ O ₁₂ , Al ₂ O ₃
14	88	12	MgAl ₂ O ₄
15	93	13	MgAl ₂ O ₄
16	96	16	MgAl ₂ O ₄
17	89	18	MgAl ₂ O ₄ , MgO

本発明範囲に属するセラミックスNo. 1~13は、曲げ強度が18 kgf/mm²以上と高かった。特にNo. 1~11は、いずれも理論密度比が95%以上と高く、また曲げ強度も20 kgf/mm²以上と高かった。そして、走査型電子顕微鏡で観察したところ、粗大な粒子を含まず、粒子径の揃ったものとなっていた。また、元素分析したところ、スピネル以外の結晶相が均一に分散していた。

【0009】これに対し、比較例であるNo. 14は添加物なしのため、同条件で焼成した本発明No. 1やNo. 3よりもホットプレス焼結法を用いることで高密度にすることはできたが強度は低かった。また、No. 15とNo. 16は、焼成温度を高くしたり、焼成手段を変えることによって、高密度にすることはできたが強度は低かった。No. 17のセラミックスは希土類酸化物の代わりにMgOを添加したものであるが添加物量を同じくするNo. 5よりも密度、強度ともに低かった。尚、本例では、原料として酸化物粉末を用いたが、これに

As for ceramic No.1 to 13 which belongs to claims of this invention, flexural strength 18 kgf/mm² or greater was high.

Especially, as for No.1 to 11, in each case theoretical density ratio 95 % or higher was high, in addition also flexural strength 20 kgf/mm² or greater was high. And, when you observe with scanning electron microscope, it did not include coarse, large particle, it had become complete set particle diameter. In addition, when elemental analysis it does, crystal phase other than spinel was dispersed to uniform

[0009] Vis-a-vis this, as for No.14 which is a Comparative Example because of the additive none, it was possible by fact that hot press sintering method is used in comparison with this invention No.1 and No.3 which are calcined with the same condition to make high density but strength was low. In addition, it was possible to make high density, by fact that the No.15 and No.16 make sintering temperature high, change calcining means, but strength was low. ceramic of No.17 is something which adds MgO in place of the rare earth oxide, but both density and strength it was low in comparison with No.5

限らず金属や窒化物等でも良い。

【発明の効果】 高強度、高密度のセラミックスを得ることができる。

which does additive quantity similarly. Furthermore with this example, oxide powder was used as starting material, but it is good even with metal and nitride etc not just this.

[Effects of the Invention] Ceramic of high strength and high density can be acquired.

PUBLICATION NUMBER : 06040765
PUBLICATION DATE : 15-02-94

APPLICATION DATE : 09-07-91
APPLICATION NUMBER : 03195853

APPLICANT : NGK SPARK PLUG CO LTD;

INVENTOR : SHIMAMORI TORU;

INT.CL. : C04B 35/44

TITLE : SPINEL CERAMICS AND ITS PRODUCTION

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain high precision and high strength spinel ceramics by adding one or more among oxides of rare earth elements and multiple oxides each of a rare earth element and other metallic element to spinel powder, mixing and firing them and carrying out densification.

CONSTITUTION: Spinel (MgAl_2O_4) having $10\text{m}^2/\text{g}$ specific surface area and 99.9% purity is used as a base and one or more among oxides of rare earth elements, e.g. Y_2O_3 and multiple oxides each of a rare earth element and other metallic element, e.g. $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ are added to the base by 0.1-30wt.%. They are mixed and subjected to pressureless sintering or hot, pressing at $1,400\text{-}1,600^\circ\text{C}$ in the air or in gaseous O_2 , N_2 or Ar. The resulting ceramics has $\geq 95\%$ theoretical density ratio and $\geq 20\text{kgf/mm}^2$ bending strength.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-40765

(43) 公開日 平成6年(1994)2月15日

(51) Int.Cl.⁵

C 0 4 B 35/44

識別記号

1 0 1

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3(全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平3-195853

(22) 出願日 平成3年(1991)7月9日

(71) 出願人 000004547

日本特殊陶業株式会社

愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号

(72) 発明者 松崎 浩

愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日

本特殊陶業株式会社内

(72) 発明者 水野 賢一

愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日

本特殊陶業株式会社内

(72) 発明者 島森 融

愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日

本特殊陶業株式会社内

(54) 【発明の名称】 スピネルセラミックス及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 高密度且つ高強度のスピネルセラミックを提供すること及び簡易な製造法で提供すること

【構成】 スピネル粉末に希土類酸化物及び希土類元素と他の金属元素との複合酸化物のうち一種以上を添加混合し、焼成し緻密化することを特徴とするスピネルセラミックスの製造方法。

試料 No.	添加物 (添加量 (重量%))	焼結方法	焼結温度 [℃]
1	Y_2O_3 (0.1)	大気中常圧焼結	1500
2	Y_2O_3 (0.1)	大気中常圧焼結	1600
3	Y_2O_3 (2)	大気中常圧焼結	1500
4	Y_2O_3 (6)	N_2 ガス中常圧焼結	1500
5	Er_2O_3 (10)	大気中常圧焼結	1500
6	Y_2O_3 (25)	ホットプレス	1400
7	CeO (5)	O_2 ガス中常圧焼結	1550
8	Yb_2O_3 (8)	大気中常圧焼結	1450
9	Y_2O_3 (16) + La_2O_3 (4)	大気中常圧焼結	1500
10	Nd_2O_3 (12) + Sm_2O_3 (12)	Ar ガス中常圧焼結	1450
11	$Y_3Al_5O_{12}$ (10)	大気中常圧焼結	1600
12	Y_2O_3 (35)	大気中常圧焼結	1500
13	Y_2O_3 (33)	Ar ガス中常圧焼結	1600
14	なし	大気中常圧焼結	1500
15	なし	大気中常圧焼結	1750
16	なし	ホットプレス	1500
17	MgO (10)	大気中常圧焼結	1500

注1) ホットプレスは、圧力200 kgf/cm²で行った。

注2) O_2 ガス中加圧焼結は、圧力10気圧で行った。

得られたセラミックスの密度、曲げ強度を評価した結果を表2に示す。密度は真密度との比(理論密度比)で示した。曲げ強度は、下スパン30mmの3点曲げ強度測定法で評価した。また、焼結体中の結晶相の存在をX線回折で確認した。

30 [0008]

【表2】

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.